

第二章 分析化学中的化学平衡

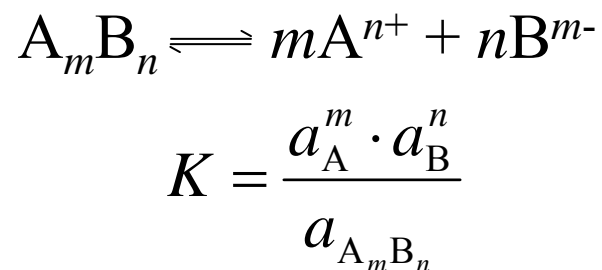
重要性：分析过程从溶解—分离—测定，都依赖化学反应和化学平衡。

被测样品是复杂的，所采取的方法是否满足要求。

现代分析化学的任务更繁重了：形态，总浓度，各型体的平衡浓度。

§ 2-1 平衡常数

衡量反应进行程度的热力学常数，只与温度有关。



一.离子的活度与平衡浓度

活度即有效浓度。

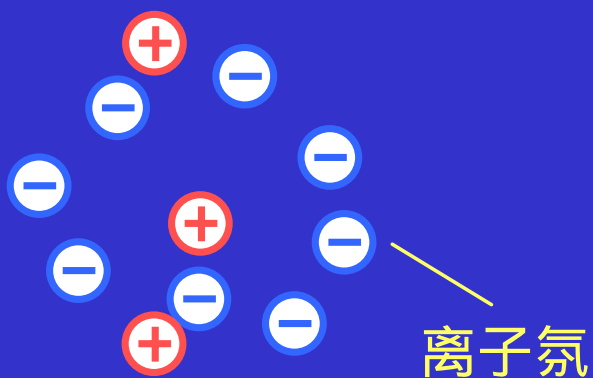
$$a_i = y_i [i]$$

y_i ~ 容积物质的量浓度的活度系数

$[i]$ ~ 离子的平衡浓度, mol/L

二.离子的活度系数与离子强度

强电解质在溶液中电离为阳离子和阴离子。



阴阳离子间有库仑引力, 因此中心离子为异性离子所包围, 使中心离子的反应能力减弱。减弱的程度用 y_i 来衡量, 它与溶液中离子的总浓度和离子的价态有关。

离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

其中 c_i 为 i 种离子的浓度, Z_i 为 i 种离子的电荷数。

活度系数与离子强度的关系

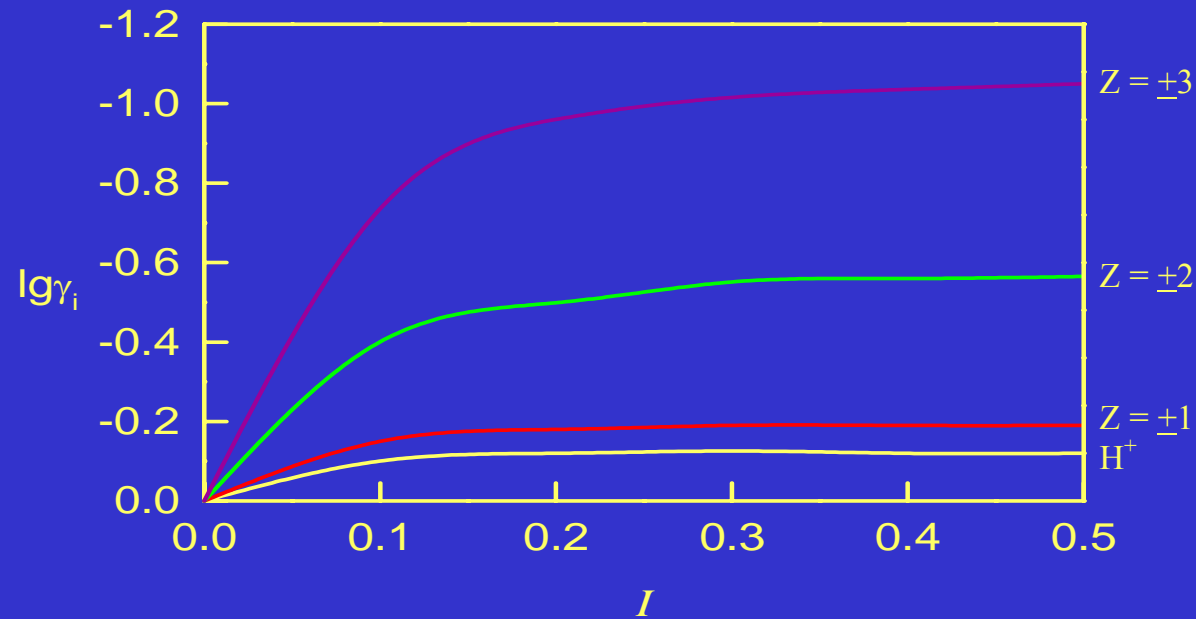
德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 公式

$$\text{单一离子} : \lg \gamma_i = -0.512 Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 3.28 a \sqrt{I}}$$

a : 离子体积参数

凯兰德 (Kielland) 列出 130 种离子的 a 值。

林帮 (Ringbom) 绘制了 $\lg \gamma \sim I$ 图 可粗略地查 γ 值, 精度为一位数。



从图中可见 $I > 0.1$, 曲线变化缓慢。分析体系一般 $I \geq 0.1$, 就按 $I = 0.1$ 计算。使用该条件下测得的平衡常数时可直接代入浓度进行计算。

例 计算 0.1 mol/L NaCl 和 0.1 mol/L Na₂SO₄ 的溶液中 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 的活度系数和活度。

解：先计算 I

$$c_{\text{Na}^+} = 0.3 \text{ mol/L} \quad c_{\text{Cl}^-} = 0.1 \text{ mol/L} \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.3 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.4 (\text{mol/L})$$

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = -0.512 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.4}}{1 + 3.28 \times 0.4 \times \sqrt{0.4}} = -0.177$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0.66$$

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma \cdot c = 0.66 \times 0.3 = 0.198 (\text{mol/L})$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.512 \times 1^2 \frac{\sqrt{0.4}}{1 + 3.28 \times 0.3 \times \sqrt{0.4}} = -0.20$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.63$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.63 \times 0.1 = 0.063 \text{ (mol/L)}$$

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = -0.512 \times 2^2 \frac{\sqrt{0.4}}{1 + 3.28 \times 0.4 \times \sqrt{0.4}} = -0.708$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.20$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.20 \times 0.1 = 0.020 \text{ (mol/L)}$$

四、浓度常数与活度常数

平衡常数是在一定的离子强度下测定的，外推至 $I = 0$ 时即为活度常数。查手册时注意看标记的离子强度。

以 A_mB_n 为例，其浓度常数为

$$K_{(I)} = \frac{[A]^m[B]^n}{[A_mB_n]}$$

如果是用电位法测定的，则为活度，如 pH 计测得的是 H^+ 的活度，这时为混合常数。

$$K_{(I)} = \frac{a_A^m[B]^n}{[A_mB_n]}$$

浓度常数与活度常数的关系：

$$K_{(I=0)} = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_mB_n}} = \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n [A]^m [B]^n}{\gamma_{A_mB_n} [A_mB_n]} = \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n}{\gamma_{A_mB_n}} K_{(I)} = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot K_{(I)}$$

如 弱酸的离解常数称为酸度常数：



$$\text{活度常数 } K_{a(I=0)} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_a^0$$

$$\text{浓度常数 } K_a^c = K_{a(I)} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = K_a^0 \frac{1}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

$$\text{混合常数 } K_a^M = K_{a(I)} = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a^0 \frac{1}{\gamma_{\text{A}^-}}$$

因为活度系数一般小于1，所以 $K_a^c > K_a^M > K_a^0$

弱碱的离解常数称为碱度常数



$$K_{b(I=0)} = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}}$$

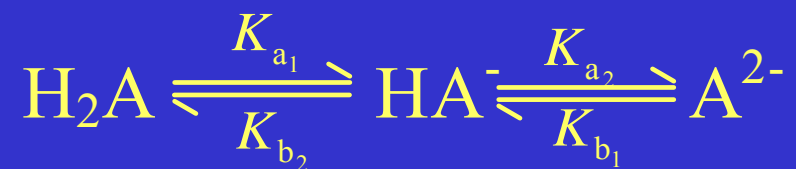
$$K_{b(I)} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_{b(I=0)} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

$$K_a^0 K_b^0 = a_{H^+} a_{OH^-} = K_W = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

K_W 为水的活度积（热力学常数，只与温度有关）

多元酸

二元:



$$K_{a_1} \cdot K_{b_2} = K_w \Rightarrow K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}}$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_1} = K_w \Rightarrow K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}}$$

三元: $K_{a1}K_{b3}=K_w$, $K_{a2}K_{b2}=K_w$, $K_{a3}K_{b1}=K_w$

例 Fe(II)-1, 10-菲罗啉配合物的形成常数在 $I = 0.1, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\beta_{3(I=0.1)} = 10^{21.3}$, 求 $I = 0$ 时的 $\beta_{3(I=0)}$.

解：1, 10-菲罗啉(Phen)为中性分子，则

$$\beta_{3(I=0)} = \frac{[\text{Fe(Phen)}_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Phen}]^3} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe(Phen)}_3^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{Phen}}^3} = \beta_{3(I=0.1)} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe(Phen)}_3^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\lg \gamma_{\text{Fe}^{2+}} = -0.512 \times 2^2 \frac{\sqrt{0.1}}{1 + 3.28 \times 0.6 \times \sqrt{0.1}} = -0.40$$

$$\gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0.40$$

由图 2-1 查出 $\lg \gamma_{\text{Fe(Phen)}_3^{2+}} = -0.42$

$$\gamma_{\text{Fe(Phen)}_3^{2+}} = 0.38$$

$$\beta_{3(I=0)} = 10^{21.3} \times \frac{0.38}{0.40} = 10^{21.28}$$

例 求 0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾 $K_{a_2(I)}$, 已知 $K_{a_2(I=0)} = 10^{-5.41}$ 。

解： $\text{KHA} \rightarrow \text{K}^+ + \text{HA}^-$

$$I = \frac{1}{2} (0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2) = 0.05$$



$$\text{H}^+ \quad a = 0.9 \quad \gamma_{\text{H}^+} = 0.86$$

$$\text{HA}^- \quad a = 0.4 \quad \gamma_{\text{HA}^-} = 0.815$$

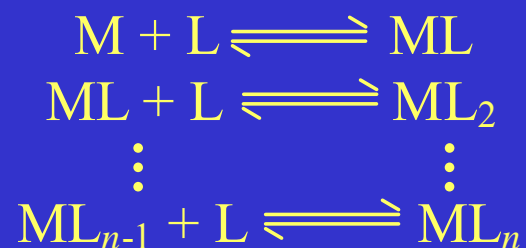
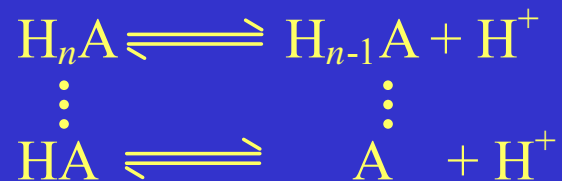
$$\text{A}^{2-} \quad a = 0.6 \quad \gamma_{\text{A}^{2-}} = 0.485$$

$$K_{a_2(I)} = K_{a_2(I=0)} \frac{\gamma_{\text{HA}^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^{2-}}} = 10^{-5.41} \times \frac{0.815}{0.86 \times 0.485} = 10^{-5.12}$$

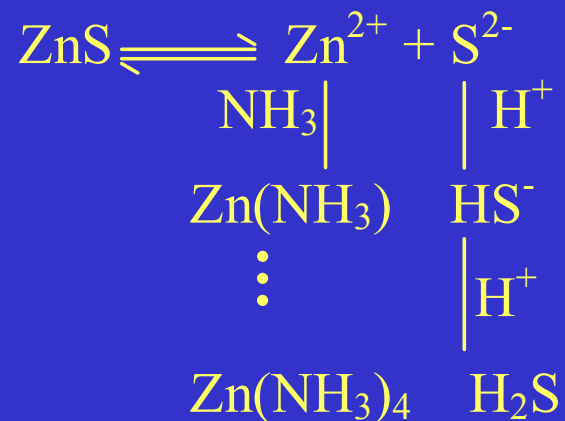
五、 总反应平衡常数

一个化学反应可以是由几步反应完成的。

1) 多级离解或多级形成 (省略电荷)



2) 几类基本反应的组合



总反应平衡常数由各步反应平衡常数求得

$$-\Delta G_{\text{总}}^{\theta} = RT \ln K_{\text{总}} = 2.303RT \lg K_{\text{总}}$$

$$-\Delta G_{\text{总}}^{\theta} = -\sum \nu_i \Delta G_i^{\theta}$$

$$\lg K_{\text{总}} = \sum \nu_i \lg K_i$$

$$K_{\text{总}} = \prod K_i^{\nu_i}$$

ν_i 为第 i 步反应相对于总反应配平时应乘的系数。

各步形成反应的平衡常数逐级相乘得到逐级累积形成常数。

1. 碱的质子化常数

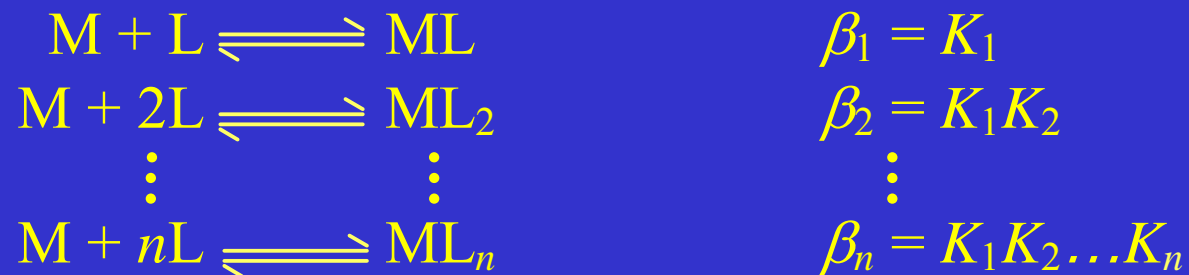
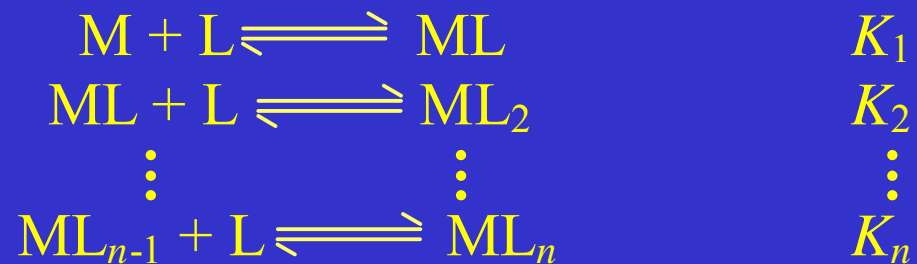


$$\beta_3^{\text{H}} = K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}} = \frac{1}{K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2} K_{\text{a}_3}}$$

相应地 $\beta_1^H = K_1^H = \frac{1}{K_{a_3}}$

$$\beta_2^H = K_1^H K_2^H = \frac{1}{K_{a_3} K_{a_2}}$$

2. 配合物累积形成常数

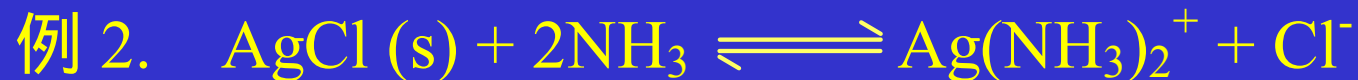


3. 沉淀溶解反应平衡常数



$$K_{\text{总}} = K_{\text{sp}} \cdot \beta_2^{\text{H}} \cdot K_{\text{a}}^2 = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{Ac}^-]^2}{[\text{HAc}]^2}$$

$$K_{\text{总}} = \frac{K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{a}}^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} = \frac{2 \times 10^{-22} \times (2 \times 10^{-5})^2}{1 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^{-15}} = 1 \times 10^{-10}$$



$$K_{\text{总}} = K_{\text{sp}} \cdot \beta_2 = 1.8 \times 10^{-10} \times 1.1 \times 10^7 = 2.0 \times 10^{-3}$$

4. 氧化还原反应的平衡常数

(1) 还原半反应平衡常数和 pe 值



标准电势 E^\ominus 、标准吉布斯自由能变化 G 和还原半反应平衡常数 K_r 的关系可由下式表示：

$$-\Delta G^\ominus = nFE^\ominus = RT \ln K_r \quad (1)$$

因此

$$\lg K_r = \frac{nFE^\ominus}{2.303RT} \quad (2)$$

$$\lg K_r = \lg \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}} a_e^n} \quad \text{或} \quad \lg K_r = \lg \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} + npe \quad (2a)$$

由于在标准电势条件下, $a_{\text{red}} = a_{\text{ox}} = 1\text{mol/L}$,

$$\lg K_r = \frac{nFE^\theta}{2.303RT} = npe^\theta \quad \text{或} \quad pe^\theta = \frac{1}{n} \lg K_r = \frac{FE^\theta}{2.303RT} \quad (2b)$$

pe 是标准条件下假想的水合电子活度的负对数, 即 $\lg a_e$ 。

pe 则是在非标准条件下水合电子活度的负对数。

奈恩斯特(Nernst)方程式:

$$E = E^{\theta} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3)$$

相应地

$$pe = pe^{\theta} + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (4)$$

在25℃时 pe 和 pe^{θ} 分别为 $E/0.059$ 和 $E^{\theta}/0.059$ 。

(2) 氧化还原反应的平衡常数

氧化还原反应是氧化剂与还原剂间进行电子转移的反应。它可由氧化剂和还原剂的半反应组合而成。例如：



可由两个还原半反应



相减得到。

于是可以得到氧化还原反应 $\lg K$ 的关系式：

$$\lg K = \lg K_{r,\text{Ce}} - \lg K_{r,\text{Fe}} = pe^{\theta}_{\text{Ce}} - pe_{\text{Fe}} = \frac{F}{2.303RT} (E^{\theta}_{\text{Ce}} - E^{\theta}_{\text{Fe}})$$

一般说来，对于氧化还原反应



它是由下列半反应相减而成：



ν_1 与 ν_2 分别为半反应应乘的系数，使 $\nu_1 n_1 = \nu_2 n_2 = n$

该反应的平衡常数 K 和 $\lg K$ 分别为：

$$K = \frac{a_{\text{red}1}^{\nu_1} a_{\text{ox}2}^{\nu_2}}{a_{\text{ox}1}^{\nu_1} a_{\text{red}2}^{\nu_2}}$$

$$\lg K = \nu_1 \lg K_{r1} - \nu_2 \lg K_{r2} = n(pe^\theta_1 - pe^\theta_2) = \frac{nF(E_1^\theta - E_2^\theta)}{2.303RT}$$

$$= \frac{n}{0.059} (E_1^\theta - E_2^\theta)$$

[例5] 求 BiO^+/Bi^0 与 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 各还原半反应的 pe^θ 、 $\lg K_r$ 值和 BiO^+ 被 Sn^{2+} 还原时的总反应的 $\lg K$ 值。

[解]

查得半反应所对应的 E^θ 值并写出总反应式：



由 (a) 式可求得 BiO^+/Bi^0 电对的 pe_1 和 $\lg K_{r,1}$ ：

$$pe_1^\theta = \frac{0.32}{0.059} = 5.42 \quad \lg K_{r,1} = n_1 pe_1^\theta = 3 \times 5.42 = 16.3$$

由 (b) 式可求得 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的 pe_2 和 $\lg K_{r,2}$:

$$pe_2^\theta = \frac{0.154}{0.059} = 2.61 \quad \lg K_{r,2} = n_2 pe_2^\theta = 2 \times 2.61 = 5.22$$

由 (c) 式可写出总反应平衡常数 K 的活度表达式并利用公式求得 $\lg K$:

$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}^3}{a_{\text{BiO}^+}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{H}^+}^4}$$

$$\lg K = \frac{nF(E_1^\theta - E_2^\theta)}{2.303RT} = \frac{6 \times (0.32 - 0.154)}{0.059} = 16.9$$

或 $K = 8 \times 10^{16}$ 。

在分析化学的计算中常用浓度代替活度进行电极电位的计算。

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

当电极电对的组分涉及质子转移反应和络合反应时,

$$E = E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

定义 条件电位 ($E^{\ominus'}$) : 在一定的介质条件下, 当氧化型和还原型的分析浓度都是1 mol/L时的电位。

